

5

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-32868

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)2月20日

C 09 J 3/14

7102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 接着性と保存安定性に優れた嫌気性接着剤

⑯ 特 願 昭58-138730

⑰ 出 願 昭58(1983)7月30日

⑱ 発 明 者 岡 本 孝 則 香川県仲多度郡多度津町若葉町5-33

⑲ 発 明 者 森 久 一 香川県三豊郡三野町大見甲1404の1

⑳ 発 明 者 松 田 鎧 明 丸亀市津森町738の2

㉑ 出 願 人 大倉工業株式会社 丸亀市中津町1515番地

㉒ 代 理 人 弁理士 小川 一美

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

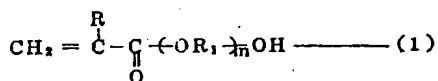
1. 発明の名称

接着性と保存安定性に優れた嫌気性接着剤

2. 特許請求の範囲

- (1) 嫌気重合性単量体に有機過酸化物と硬化促進剤を添加して得られる空気の存在下では硬化しないが空気を遮断することにより硬化する一液性の嫌気性接着剤において、該嫌気性接着剤の総量に対して少なくとも0.001重量%のポリリン酸が添加されていることを特徴とする接着性と保存安定性に優れた嫌気性接着剤。

- (2) 嫌気重合性単量体が次の一般式(1)



(式中Rは水素またはメチル基、R<sub>1</sub>は炭素数2～4個のアルキレン基またはハロゲン化アルキレン基、mは1～8の整数を示す。)

で表わされる化合物を少なくとも10重量%含有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の嫌気性接着剤。

- (3) 硬化促進剤の種類及びその嫌気重合性単量体に対する添加量が、次のa)およびb)、またはc)であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の嫌気性接着剤。

- a). O・ベンゾイックスルフィミド0.1～5重量%
- b). 複素環第2級アミン、複素環第3級アミン、芳香族第3級アミン、アリアルスルホニルビドラジドおよび水から選ばれる1種または2種以上0.1～5重量%
- c). O・ベンゾイックスルフィミドと前記b)におけるアミンとの塩0.2～10重量%

3. 発明の詳細な説明

本発明は接着性と保存安定性に優れた一液性の嫌気性接着剤に関する。即ち、ネジ部が平面同士の接着において優れた接着強度を示し、室温での保存においては長期間増粘やゲル化および接着速度の低下などの変質を伴わない高性能の嫌気性接着剤を提供するものである。

従来よく知られている嫌気性接着剤は特公昭43

-6545、同44-852および同44-7541号公報にみられる如く、嫌気重合性単量体として多官能メタクリレート類を使用し、これに有機過酸化物やゲル化安定剤等を添加して調製されており、工業分野においてネジ部のゆるみ止めやパイプ等のシールに幅広く使用されている。しかしながら、多官能メタクリレートを主成分とするこれらの嫌気性接着剤はネジ部等の接着においては破壊トルク強度が小さいため、絶えず振動や衝撃がかかる過酷な条件下ではゆるみを生じやすいという欠点を有しており、また、金属板と金属板のような平面同士の接着においては接着力が非常に弱いため使用することができない。

一方、特公昭46-31680、同48-86937、同48-9460および同49-121866号公報においては、嫌気重合性単量体としてカルボキシル基含有化合物を用いることにより、ネジ部の接着に対しては破壊トルク強度の比較的大きいものが得られているが平面同士の接着においては殆んど改善されていない。また、これらはカルボキシル基

強度が著しく改善されることを見出した。すなわちネジ部においては破壊トルク強度が著しく向上し、平面接着においては接着破壊面が鋭集破壊となつて衝撃強度、剪断強度が著しく向上した。また、その添加量について詳細に検討した結果、接着速度に全く悪影響を及ぼさない極く少量の添加によつても著しい効果を示すことを見出した。更に保存安定性の面でもポリリン酸が著しい効果を有することを見出し本発明に至つたものである。

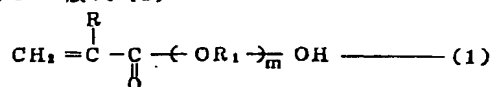
すなわち、本発明は嫌気重合性単量体に有機過酸化物と硬化促進剤を添加して得られる空気の下では硬化しないが、空気を遮断することにより硬化する一液性の嫌気性接着剤において、該嫌気性接着剤の総量に対して少なくとも0.001重量%のポリリン酸が添加されていることを特徴とする接着性と保存安定性に優れた嫌気性接着剤に関するものである。

嫌気重合性単量体としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレング

の影響により被着体の金属を腐蝕させたり、耐熱性、耐水性および人体に対する皮膚刺激性の点でも大きな欠点を有していた。これらとは別に特公昭52-39694、特開昭57-83572、同57-90074および同58-83075号公報においては特定の構造を有する重合性の有機酸性リン酸エステル類を多官能メタクリレートに添加することによつて接着強度の優れた嫌気性接着剤が得られることが記載されている。しかしながら、これらの重合性酸性リン酸エステルは一液性の嫌気性接着剤に対しては接着速度を遅くする欠点を有している。また重合性酸性リン酸エステルは通常、五酸化燐と重合性有機化合物との反応によつて作られるが、五酸化燐が反応中に空気中の水分で非常に変質し易いこと、および反応が激しいこと等のために合成上も困難を伴なっている。

本発明者等は前記従来技術の欠点を解消する目的で鋭意研究の結果、無機リン化合物であるポリリン酸を、有機過酸化物および硬化促進剤を含有する嫌気重合性単量体に単に添加するだけで接着

リコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート等の多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類、ジフェニル(メタ)アクリロイルオキシエチルフォスフェート、ジブチル(メタ)アクリロイルオキシエチルフォスフェート、ジシクロペンチニル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等のモノ(メタ)アクリレート類、ポリエステル(メタ)アクリレート類、エポキシ化合物に(メタ)アクリル酸を付加して得られるエポキシ(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリル基を分子中に含有する可溶性のエラストマー類、ウレタンポリ(メタ)アクリレート類、および次の一般式(1)



(式中、Rは水素またはメチル基、Rは炭素数2～4個のアルキレン基、またはハロゲン化アルキ

レン基、 $m$ は1～8の整数を示す。)の化合物等があげられる。一般式(1)の化合物としてはヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシクロロプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等があげられるが、本発明において特に好ましいのは、これら一般式(1)の化合物が嫌気重合性単量体の少なくとも10重量%である系である。

以上の嫌気重合性単量体の他に耐熱性を向上させる目的でトリス(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアヌレート、トリス(メタ)アクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン、ジアリルフタレート、フェニルマレイミド等を一部併用することもできる。

硬化促進剤は本発明において主として接着速度を速くする目的で使用され、特に次のa)およびb)、またはc)が好ましい。

a). O・ベンゾイックスルフィミド

b). 複素環第2級アミン、複素環第3級アミン、芳香族第3級アミン、アリアルスルホニルヒドラジド及び水から選ばれる1種または2種以上  
c). O・ベンゾイックスルフィミドと前記b)におけるアミンとの塩

添加量は、嫌気重合性単量体に対してa)およびb)がそれぞれ0.1～5重量%であり、c)の場合は0.2～10重量%が好ましい。複素環第2級アミンとしては1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、1,2,3,4-テトラヒドロキナルジン、6-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン等があげられ、複素環第3級アミンとしてはキノリン、キナルジン、6-メチルキノリン、フェナジン、キノキサリン等があげられ、また、芳香族第3級アミンとしてはN,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジメチル- $\alpha$ -ナフチルアミン、N,N-ジメチル-m-アニシジン等があげられる。アリアルスルホニルヒドラジドとしてはベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド等が好適である。

c)の塩は本発明者等の方法(特公昭53-47266号公報参照)によつて容易に合成することができる。

ポリリン酸は嫌気性接着剤に対して少なくとも0.001重量%が必要である。好ましい添加量は0.005～0.1重量%であり、本発明においてはこのように硬化促進剤としては極めて少量の添加で充分であり、従つて接着速度に全く悪影響を及ぼすことなく嫌気性接着剤に優れた接着性を付与し、更に保存安定性の向上に大きな効果を有するものである。保存安定化作用については用いた嫌気重合性単量体や硬化促進剤の種類によつて異なるが、ポリリン酸単独またはその他の安定剤との共存下で著しい効果を発揮する。ポリリン酸との共存下に使用される安定剤としては、従来より公知のハイドロキノン、ベンゾキノン、フェノール系化合物のようなラジカル重合の禁止剤では効果が全くないかわずかであり、本発明においてはシュウ酸、有機酸のアミン塩および金属キレート化剤が非常に有効であることを見出した。

尚、無機リン化合物としてポリリン酸に類似構造のリン酸、ピロリン酸、次亜リン酸または亜リン酸等を用いても本発明のような著しい効果は発現せず、ポリリン酸のみの独特の作用効果である。

以上が本発明の主たる構成であるが、その他必要に応じて着色剤、増粘剤、チクソトロピック剤、可塑剤、光増感剤、酸化防止剤等を適量添加することも可能である。

以上の如く、本発明は接着性と保存性に著しく優れた嫌気性接着剤を提供するものであり、斯業の発展に大きく貢献するものである。次に本発明を実施例、比較例によつて更に詳しく説明する。但し、部は全て重量部を表わす。尚、各接着剤の性能試験はJ A I、A S T MおよびI S Oの各規格に準じて次のように行つた。

O セットタイム(J A I-6-1979)

M10のボルトのネジすじ上に接着剤を塗布し、ナットをねじこんで締めつけトルクを加えない状態で23℃で放置し、接着の開始によつてナットが手で動かなくなるまでの時間を測定し、

セットタイムとした。

- 破壊トルクおよび脱出トルク強度 (J A I - 6 - 1979)

同上の接着したボルト・ナットを更に23℃で24時間放置した後、トルクレンチにて破壊トルクおよび脱出トルク強度を測定した。破壊トルク強度は回転によつて最初に接着が破壊される時のトルクを示し、脱出トルク強度はその後1/4, 1/2, 3/4, 1回転時のそれぞれのトルクの平均値とした。

- 保存安定性 (J A I - 6 - 1979)

100 ml のポリエチレン製容器に接着剤を1/2量だけ入れ、50℃の熱風乾燥器中に放置して接着剤の増粘またはゲル化の有無を観察し、10日間異常が認められなかつた接着剤については更にセットタイムと破壊トルク、脱出トルクを測定した。この条件下で大きな変化がなければこの接着剤の棚寿命は室温で1年以上である。

- 引張剪断強度 (ASTM D 1002-64)

240 番サンドペーパーで磨いた後トリクレン

脱脂した1.6 mm 厚みの冷間圧延鋼板を接着し、23℃で24時間放置後に引張剪断強度を測定した。以下の接着強度の測定において表面処理方法は同上とする。

- 衝撃強度 (ASTM D 950-54)

SS41一般構造用圧延鋼材を用いて接着し、23℃, 24時間放置後に衝撃強度を測定した。

- 圧縮剪断強度 (J A I - 6 - 1979)

内径9 mm のベアリングおよび同じ径の鋼製シャフトを用いて接着し、23℃, 24時間放置後に圧縮剪断強度を測定した。

- 剝離強度 (IS 4578)

厚さ1.6 mm および0.6 mm の冷間圧延鋼板を接着し、同様に剝離強度を測定した。

#### 実施例1、比較例1

表1に示す嫌気重合性単量体組成物100部にO・ベンゾイックスルフィミド0.87部および場合により、表1に示す量の増粘剤としてのアクリルポリマー(三菱レーヨン株式会社製ダイヤナールBR75)とゲル化安定剤を添加し、80℃で1時

間加熱溶解後室温に冷却した。ついで、1,2,3,4-テトラヒドロキメリン0.63部、クメンハイドロパーオキサイド0.3部および水2部を加えて充分攪拌後、表1に示す量のポリリン酸を添加して接着剤を調製した。尚、比較の為に同じ組成でポリリン酸だけを除いた系(比較例)についても調製した。得られた接着剤について保存安定性(50℃におけるゲル化日数)、M10鉄ボルト・ナットに対する接着性および衝撃強度を測定した結果が表1である。

(以下余白)

表 1

接着剤名	組 成	実 施 例		比 較 例	
		保存安定性 (日)	破断トルク (kg-cm)	保存安定性 (日)	破断トルク (kg-cm)
1	ビスフェノール-A-エポキシ樹脂(以てBPEと略す) 付加剤のジエチルメタクリレート 50 ヒドロキシプロピルメタクリレート 50 アクリル酸 8 ポリリン酸 0.005	10以上	373/387	1	235/380
2	BPE ヒドロキシプロピルメタクリレート 50 アクリル酸 8 ポリリン酸 0.01	10以上	390/424	1	235/380
3	ポリエチレンメタクリレート 32 BPE 48 ヒドロキシエチルメタクリレート 20 ポリリン酸 0.03 メタクリル酸のエチレンジエチル 0.005	10以上	260/425	1	120/400
4	アトリエチレンジエチルメタクリレート 40 ヒドロキシプロピルメタクリレート 60 アクリル酸 14 ポリリン酸 0.01	10以上	447/277	1	263/253
5	トリメチル-メタクリレート 20 ヒドロキシプロピルメタクリレート 80 アクリル酸 14 ポリリン酸 0.03 シクロ酸 0.005	10以上	393/350	1	173/260
6	エポキシメタクリレート 40 ヒドロキシプロピルメタクリレート 60 アクリル酸 2 ポリリン酸 0.03 メタクリル酸のエチレンジエチル 0.005	10以上	400/370	1	380/260
7	樹脂Aの系メタクリレート 50 ヒドロキシプロピルメタクリレート 50 ポリリン酸 0.03 シクロ酸 0.005	10以上	338/103	1	250/118
8	ヒドロキシエチルメタクリレート 100 アクリル酸 15 ポリリン酸 0.03 メタクリル酸のエチレンジエチル 0.005	10以上	547/367	1	382/318

※1 エチレンジエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、トリメチルメタクリレートは1対2のモル比でポリエチレン化されたもの。  
 ※2 ビスフェノール-A-エポキシ樹脂とアクリル酸を1対2のモル比で付加させたもの。  
 ※3 水酸基を有するアクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートは1対2のモル比で付加させたもの。

表1で明らかなようにポリリン酸を含有する実施例の組成は、ポリリン酸を含有しない比較例の組成と較べて接着性、保存安定性共著しく優れている。次いで、50℃、10日間ゲル化せず安定であつた実施例の組成について、50℃で加熱劣化させる前と50℃10日間強制劣化後のセットタイムとM10鉄ボルト・ナットに対する接着性を測定した結果を表2に示す。表2で明らかな如く、50℃における強制劣化によつても接着剤の物性は殆んど低下せず、むしろ接着強度は上昇している。

表 2

接着剤名	50℃劣化前の物性		50℃10日劣化後の物性	
	セットタイム (分)	破断トルク 脱出トルク (kg-cm)	セットタイム (分)	破断トルク 脱出トルク (kg-cm)
1	4	373/387	4	435/410
2	4	390/424	5	500/400
3	4	260/425	5	320/435
4	6	410/440	6	480/480
5	5	393/350	8	410/420
6	8	400/370	10	570/440
7	5	338/103	6	380/250
8	8	547/367	10	580/410

表3は表1、表7の接着剤について衝撃強度以外の平面接着強度を測定したものであり、いずれもポリリン酸の添加効果は明らかである。接着破断面をみると衝撃強度の場合も含めて、ポリリン酸添加系は完全な凝集破壊であり、一方、ポリリン酸を含有しない系は界面破壊であつた。

表 3

試 験 項 目	実 施 例 (接着剤名7)	比 較 例 (実施例よりポリリン酸を除いた系)
引張剪断強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	160	113
剝離強度 (Kg/254mm)	9.6	1.2
圧縮剪断強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	371	220

#### 実施例2、比較例2

2,4-トルエンジイソシアネートとヒドロキシプロピルメタクリレートとを1対2のモル比で付加反応させて得られるウレタンポリメタクリレート50部とヒドロキシプロピルメタクリレート50部に0.03部のポリリン酸と表4に示す各種添加剤

を添加溶解して得られる嫌気性接着剤について保存安定性（50℃ゲル化日数）およびM10鉄ボルト・ナットに対する接着性を測定した結果を表4に、また表4、表9の接着剤を用いてM10の各種材質のボルト・ナットに対する接着性を測定した結果を表5に示す。尚、比較の為に同じ組成でポリリン酸を含有しない系（比較例）についても同様に測定した。表4、表5で明らかな如くポリリン酸の添加によつて著しく接着強度が向上している。

（以下余白）

表 4

接着剤名	添加剤の重量および添加量（部）	実 施 例			比較例		
		保存安定性 (日)	セプトタイム (分)	接着強度 (kg-cm)	保存安定性 (日)	セプトタイム (分)	接着強度 (kg-cm)
9	O・ベンゾイワタスルホアイソド	0.5					
	1,2,3,4-チトラヒドロキノリン	0.5					
	ジメチルヘキサメチル	0.3	5	480/415	1	6	285/365
	水	2.0					
10	メタクリル酸エチレンジアミン値	0.01					
	ポリリン酸	0.03					
	O・ベンゾイワタスルホアイソド	0.5					
	1,2,3,4-チトラヒドロキノリン	0.5	17	480/458	10<	17	200/413
11	ジメチルヘキサメチル	0.3					
	メタクリル酸エチレンジアミン値	0.01					
	ポリリン酸	0.03					
	O・ベンゾイワタスルホアイソド	0.5	10	500/400	10<	10	230/445
12	N,N-ジメチル-N'-エチルプロピルアミン	0.5					
	ジメチルヘキサメチル	0.3					
	水	2.0	10	500/400	10<	10	230/445
	ポリリン酸	0.03					
13	O・ベンゾイワタスルホアイソド	0.27					
	ジメチルヘキサメチル	0.3	20	370/215	10<	20	130/113
	水	2.0					
	ポリリン酸	0.03					
14	1,2,3,4-チトラヒドロキノリン	0.63					
	ジメチルヘキサメチル	0.3	85	320/295	10<	85	210/145
	水	2.0					
	ポリリン酸	0.03					
15	O・ベンゾイワタスルホアイソド	0.92					
	ポリリン酸	0.65					
	ジメチルヘキサメチル	0.3	22	370/398	10<	22	180/215
	水	2.0					
16	O・ベンゾイワタスルホアイソド	1.0					
	ポリリン酸	0.65					
	ジメチルヘキサメチル	0.3	4	430/413	1	4	100/210
	水	2.0					
17	O・ベンゾイワタスルホアイソド	0.03					
	ポリリン酸	0.03					
	ジメチルヘキサメチル	0.3	4	440/445	1	4	140/438
	水	2.0					

昭和58年8月27日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示 特願昭58-138730号

2. 発明の名称

接着性と保存安定性に優れた嫌気性接着剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 香川県丸亀市中津町1515番地

名 称 大倉工業株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都杉並区和田一丁目32番14号

氏 名 (5994) 弁理士 小 川 一 美

5. 補正命令の日付 自発補正

6. 補正の対象 明細書

7. 補正の内容 別紙記載のとうり

表 5

ボルト・ナットの種類	実 施 例		比 較 例 (炭素鋼製成形ポリリン酸被膜系)	
	セツトタイム (分)	破断トルク 脱山トルク (Kg-cm)	セツトタイム (分)	破断トルク 脱山トルク (Kg-cm)
ステンレス	16	325/355	14	180/270
アルミニウム	7	235/切断	6	20/230
黄 銅	2	95/280	2	30/285
パーカライジング	4	415/390	4	245/305
ニッケルメッキ	11	315/300	10	200/240
クロムメッキ	35	260/285	25	155/450
亜鉛メッキ	12	300/360	19	240/290
ユニクロメート	16	290/310	17	137/313

## 明細書中

- (1) 2頁下から6行の「ネジ部か」を「ネジ部や」と補正する。
- (2) 3頁下から7～6行の「同48-86937、同48-9460および同49-121866号」を次のとうり補正する。  
「特開昭48-86937、特公昭48-9460、および同52-41437号」
- (3) 6頁下から2行の「Rは炭素数2」を「R<sub>1</sub>は炭素数2」と補正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**